(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 155 146***

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **23 12441**

(51) Int Cl[8] : ***B 01 J 23/70*** *(2024.01), B 01 J 23/80, C 07 C 29/17, 45/62*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 14.11.23.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 16.05.25 Bulletin 25/20.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

( ) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *ARKEMA France SA* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** RUPPIN Christophe.

(73) **Titulaire(s) :** ARKEMA France SA.

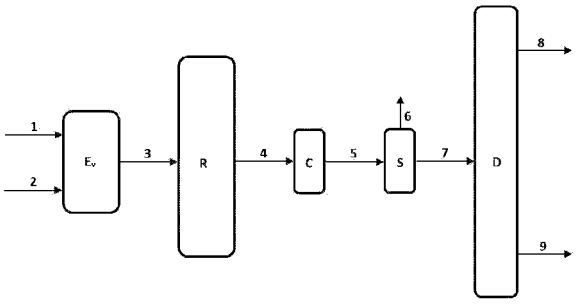
(74) **Mandataire(s) :** BANDPAY & GREUTER.

(54) Utilisation d'un catalyseur hétérogène cuivre/zinc pour la synthèse continue en phase gaz de méthylisobutylcétone et/ou de méthylisobutylcarbinol par hydrogénation de l'oxyde de mésityle.

(57) Utilisation d'un catalyseur hétérogène cuivre/zinc pour la synthèse continue en phase gaz de méthylisobutylcétone et/ou de méthylisobutylcarbinol par hydrogénation de l'oxyde de mésityle

La présente invention concerne l'utilisation d'un catalyseur comprenant un mélange de cuivre et de zinc pour la synthèse en continu et en phase gaz de la méthylisobutylcétone (MIBK) et/ou du méthylisobutylcarbinol (MIBC) à partir d'oxyde de mésityle. L'invention porte également sur un procédé de synthèse comprenant les étapes successives suivantes : injection en continu des réactifs sous forme gazeuse au travers d'un réacteur (R) ; réaction d'hydrogénation au sein du réacteur (R) sous une pression d'hydrogène et à une température comprise entre 120 et 250 °C en présence du catalyseur tel que défini ci-dessus ; condensation du flux issu du réacteur et séparation du flux gazeux du flux liquide ; purification du flux liquide pour séparer la méthylisobutylcétone et/ou le méthylisobutylcarbinol.

[Fig. 1]



FR 3 155 146 - A1

Description

Titre de l'invention : Utilisation d'un catalyseur hétérogène cuivre/ zinc pour la synthèse continue en phase gaz de méthylisobutylcétone et/ou de méthylisobutylcarbinol par hydrogénation de l'oxyde de mésityle

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne l'utilisation d'un catalyseur hétérogène cuivre/zinc pour la synthèse en continu et en phase gaz de la méthylisobutylcétone et/ou du méthylisobutylcarbinol par hydrogénation de l'oxyde de mésityle.

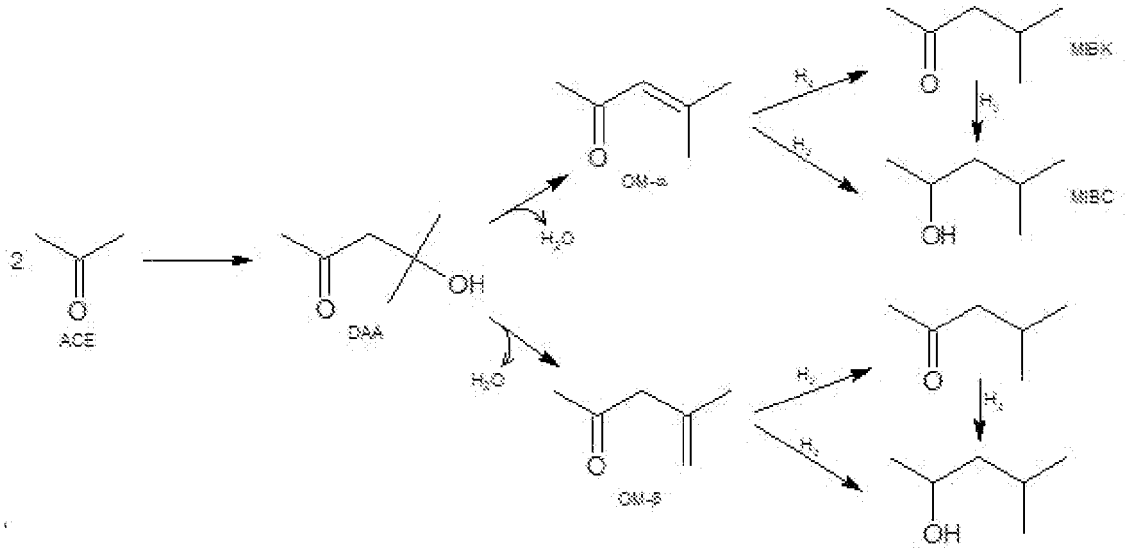
Arrière-plan technique

[0002] La méthylisobutylcétone ou 4-méthyl-2-pentanone est un excellent solvant pour les résines mises en œuvre dans la production de revêtements de surface. Elle est également largement utilisée dans l'industrie du caoutchouc comme précurseur d'additifs antioxydants ou antiozonants dont principalement la N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (noté 6PPD). La méthylisobutylcétone est aussi utilisée comme solvant dans des procédés de synthèse de principes actifs pharmaceutiques et comme solvant d'extraction de métaux précieux.

[0003] Le méthylisobutylcarbinol ou 4-méthyl-2-pentanol est principalement utilisé comme intermédiaire de synthèse d'additifs pour huiles lubrifiantes, tels que les dialkyldithiophosphates de zinc (noté ZDDP, agent anti-usure et inhibiteur de corrosion) et comme agent moussant dans le traitement des minerais (cuivre) et du charbon via les procédés de séparation par flottation. Le méthylisobutylcarbinol est également un bon solvant des huiles minérales ou végétales, de la nitrocellulose et des résines naturelles ou synthétiques. Il est ainsi utilisé dans les peintures et vernis à base de résines alkydes ou époxy.

[0004] Il est connu de préparer industriellement la méthylisobutylcétone, communément appelée MIBK et le méthylisobutylcarbinol communément appelé MIBC par un procédé en 3 étapes à partir de l'acétone selon l'enchaînement réactionnel suivant :

[0005] [Chem.1]



[0006] Après aldolisation de l'acétone (ACE) en présence d'un catalyseur alcalin, le diacétone alcool (DAA) intermédiaire subit une déshydratation intramoléculaire via une catalyse acide pour conduire à l'oxyde de mésityle communément appelé OM (constitué d'un mélange d'isomères OM-α et OM-β) qui est ensuite hydrogéné en MIBK et MIBC.

[0007] L'hydrogénation de l'OM est le plus souvent réalisée en phase liquide, en réacteur agité en présence d'un catalyseur à base de nickel (FR 1 471 545, CN 113773170) ou au travers d'un lit fixe de catalyseur tel que du nickel supporté sur kieselghur (FR 1 478 704) ou du Pd/C (JP 3939042).

[0008] L'hydrogénation conduit à un mélange de MIBK et MIBC plus ou moins riche en MIBK ou en MIBC selon les conditions opératoires et la nature du catalyseur mises en œuvre. L'utilisation d'un catalyseur d'hydrogénation constitué par un métal noble du groupe du platine tel que le Pd/C (JP3939042) permet ainsi la préparation de la MIBK avec une sélectivité supérieure à 99 %, alors qu'avec un catalyseur à base de nickel (CN 113773170), il est possible d'atteindre un rendement en MIBC compris entre 84 et 94 %.

[0009] Le brevet US 3,449,435 décrit un procédé de production simultanée d'un composé carbonylé saturé (dont la MIBK) et d'un alcool saturé (dont le MIBC) par hydrogénation catalytique d'un aldéhyde insaturé ou d'une cétone insaturée (dont l'OM), en phase gaz à 150-250 °C, en présence d'un mélange d'hydrogène et d'un alcane (méthane, éthane ou propane). A partir d'OM et au travers d'un lit fixe de chromite de cuivre, les proportions relatives de MIBK et MIBC formées sont ajustées en faisant varier la quantité d'hydrogène et le ratio molaire alcane/hydrogène.

[0010] La méthylisobutylcétone peut également être préparée industriellement selon un procédé intégré en une seule étape à partir de l'acétone en mettant en œuvre un ca-

talyseur multifonctionnel permettant de réaliser successivement et *in situ* les réactions d'aldolisation, de déshydratation et d'hydrogénation. Le système catalytique le plus souvent décrit est constitué d'un métal noble tel que le palladium dispersé sur une résine échangeuse d'ions acide (DE 1 238 453 ; US 3,953,517 ; CN 111217689) ou sur zéolithe (US 3,666,816). La synthèse opérée en phase liquide sous pression d'hydrogène conduit à la MIBK avec des sélectivités supérieures à 90 %. Outre l'isopropanol co-produit et recyclé à la synthèse, le second co-produit le plus important est la diisobutylcetone (DIBK) et non pas le MIBC.

[0011] Le méthylisobutylcarbinol peut également être préparé par hydrogénation spécifique de la MIBK obtenue préalablement selon les méthodes précédentes. L'hydrogénation peut être effectuée en phase liquide (CN 110871076, CN 110903164) ou en phase gaz (CN 112979416, EP 3 603 801) avec par exemple des catalyseurs à base de nickel, de cuivre ou de cobalt supportés sur alumine. Les sélectivités en MIBC vis-à-vis de la MIBK sont le plus souvent supérieures à 98 %.

Problème technique à résoudre

[0012] Si l'oxyde de mésityle est choisi en tant que réactif, la conversion doit être totale, en raison du très faible écart entre les points d'ébullition de l'OM et du MIBC qui sont donc très difficilement séparables par distillation.

[0013] Seule la voie de synthèse de MIBC par hydrogénation de la MIBK en phase gaz ou en phase liquide permet l'obtention du MIBC de façon sélective. Néanmoins, les procédés en phase liquide nécessitent d'opérer à des pressions plus élevées que les procédés en phase gaz et nécessitent donc des équipements réactionnels plus coûteux.

[0014] La MIBK peut être obtenue de façon sélective par des voies directes mais cela se fait à partir de catalyseurs composés de métaux nobles ou précieux et donc également coûteux.

[0015] Il y a donc une nécessité de développer un catalyseur peu coûteux permettant la synthèse commune mais néanmoins sélective de MIBK ou de MIBC selon les besoins, en combinaison avec un procédé en phase gaz.

[0016] Les inventeurs ont constaté qu'en utilisant l'oxyde de mésityle (OM) en tant que réactif avec le catalyseur selon l'invention, et ce en phase gaz et en continu, il était possible de synthétiser sélectivement la MIBK ou le MIBC, ou bien un mélange de MIBK et MIBC.

Brève description de l'invention

[0017] La présente invention porte sur l'utilisation d'un catalyseur pour la synthèse en continu et en phase gaz de la méthylisobutylcétone (MIBK) et/ou du méthylisobutyl-carbinol (MIBC) à partir d'oxyde de mésityle, caractérisée en ce que le catalyseur comprend un mélange de cuivre et de zinc, le rapport pondéral Cu/Zn étant compris

entre 0,23 et 1,25, de préférence entre 0,33 et 0,63.

[0018] L'invention a également pour objet un procédé de synthèse en continu et en phase gaz de méthylisobutylcétone et/ou de méthylisobutylcarbinol à partir de l'oxyde de mésityle comprenant les étapes successives suivantes :

a) injection en continu sous forme gazeuse au travers d'un réacteur (R) d'un flux d'oxyde de mésityle et d'un flux d'hydrogène puis

b) réaction d'hydrogénation au sein du réacteur (R) sous une pression d'hydrogène supérieure ou égale à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 120 et 250 °C en présence d'un catalyseur tel que défini ci-dessus puis

c) condensation du flux issu du réacteur et séparation du flux gazeux du flux liquide puis

d) purification du flux liquide issu de l'étape c) pour séparer la méthylisobutylcétone et/ou le méthylisobutylcarbinol.

[0019] D'autres caractéristiques avantageuses du catalyseur selon l'invention sont précisées dans la suite.

-Le catalyseur comprend le cuivre en une teneur de 15 à 45 % en poids, de préférence comprise entre 20 à 40 % en poids et de préférence entre 20 à 30 % en poids, le zinc est en une teneur de 36 à 65 % en poids, comprise de préférence entre 45 à 65 % en poids et de préférence entre 48 à 60 % en poids par rapport au poids total du catalyseur.

-Le catalyseur ne comprend ni support, ni promoteur.

[0020] D'autres caractéristiques avantageuses du procédé selon l'invention sont précisées dans la suite.

-La pression dans le réacteur (R) est inférieure à 10 bars, et préférentiellement comprise entre 1 et 5 bars.

-Selon un mode de réalisation, la température dans le réacteur (R) est comprise entre 150 et 175 °C pour synthétiser majoritairement le méthylisobutylcarbinol (MIBC). De préférence, la pression dans le réacteur (R) est comprise entre 2 et 10 bars, et préférentiellement comprise entre 2 et 5 bars. Avantageusement, le procédé comprend une étape de recyclage du flux de la méthylisobutylcétone issue de l'étape de purification d) vers l'étape a).

-Selon un mode de réalisation, la température dans le réacteur (R) est comprise entre 180 et 240 °C pour synthétiser majoritairement la méthylisobutylcétone (MIBK). De préférence, la pression dans le réacteur (R) est inférieure à 3 bars, et préférentiellement comprise entre 1 et 3 bars. Avantageusement, le procédé comprend une étape de recyclage du flux de méthylisobutylcarbinol issue de l'étape de purification d) vers l'étape a).

-Le ratio molaire hydrogène/oxyde de mésityle est strictement supérieur à 1, de

préférence entre 2 et 20 et encore plus préférentiellement entre 2,5 et 10.

- L'étape de de purification d) comprend plusieurs étapes de purifications successives :

f) une étape de distillation (D_2) du flux organique récupéré à l'étape précédente , la MIBK étant récupérée en haut de la colonne de distillation (D_2) puis

g) une étape de distillation (D_3) du flux organique récupéré en pied de la colonne de distillation (D_2) de l'étape précédente f), le MIBC étant récupéré en bas de la colonne de distillation (D_3).

-Le procédé comprend une étape e) d'extraction de l'eau, avant l'étape f).

[0021] Le catalyseur selon l'invention permet la synthèse simultanée de MIBK et MIBC dans des proportions maîtrisées en fonction des conditions opératoires du procédé et fortement ajustables aux demandes commerciales respectives en MIBK et MIBC. Le catalyseur selon l'invention permet ainsi la synthèse simultanée de MIBK et MIBC, ou bien la synthèse sélective de MIBK, ou encore la synthèse sélective de MIBC, au sein d'une même installation. Ainsi, en fonction de l'espèce chimique à synthétiser : MIBC ou MIBK, il est inutile de changer d'installation ou bien de changer de catalyseur au sein du réacteur. Un simple ajustement décrit ci-après au sein du procédé permet d'orienter la synthèse vers une espèce ou bien une autre.

[0022] Le procédé selon l'invention permet ainsi la synthèse simultanée de MIBK et MIBC ou alors de façon alternative la production spécifique de MIBK avec recyclage de MIBC ou la production spécifique de MIBC avec recyclage de MIBK.

[0023] En d'autres termes, par rapport aux procédés connus, ce procédé permet donc la synthèse directe et sélective du MIBC en une seule étape par hydrogénation de l'OM et de plus au moyen d'un système catalytique peu coûteux. Ce procédé permet également la synthèse directe et sélective du MIBK en une seule étape par hydrogénation de l'OM et de plus au moyen d'un système catalytique peu coûteux.

Brève description des figures

[0024] [Fig.1] est un schéma du dispositif mettant en œuvre le procédé revendiqué.

[0025] [Fig.2] est un schéma du dispositif mettant en œuvre un mode de réalisation du procédé revendiqué pour la synthèse sélective de MIBC.

[0026] [Fig.3] est un schéma du dispositif mettant en œuvre un mode de réalisation du procédé revendiqué pour la synthèse simultanée de MIBK et MIBC.

[0027] [Fig.4] est un schéma du dispositif mettant en œuvre un mode de réalisation du procédé revendiqué pour la synthèse sélective de MIBK.

Description détaillée

[0028] D'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de la présente invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description qui suit.

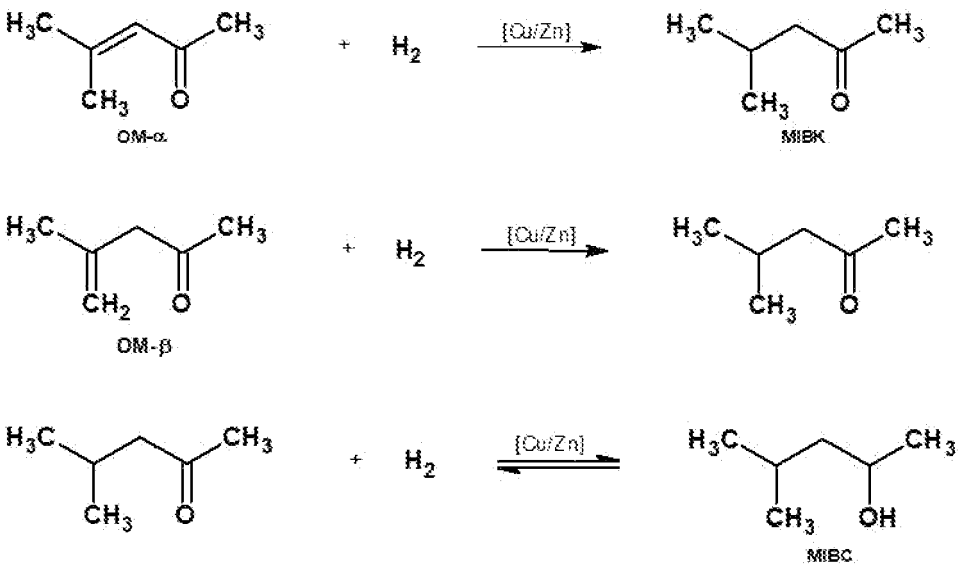
[0029] Il est précisé que les expressions « de … à … » et « compris entre … et … » utilisées

dans la présente description doivent s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.

[0030] *Le catalyseur*

[0031] La présente invention porte sur l'utilisation d'un catalyseur hétérogène cuivre/zinc pour la synthèse en continu en phase gaz de méthylisobutylcétone (MIBK) et/ou de méthylisobutylcarbinol (MIBC) à partir de l'oxyde de mésityle (OM) selon les réactions suivantes :

[Chem 2]



[0032] Le catalyseur selon l'invention est un catalyseur hétérogène comprenant un mélange de cuivre et de zinc, le rapport pondéral Cu/Zn étant compris entre 0,23 et 1,25, de préférence entre 0,30 et 0,88, et plus particulièrement entre 0,33 et 0,63.

[0033] Avantageusement, le catalyseur selon l'invention comprend :

-le cuivre en une teneur comprise entre 15 et 45 % en poids, de préférence comprise entre 20 et 40 % en poids et de façon encore plus préférentielle entre 20 et 30 % en poids, et

-le zinc en une teneur comprise entre 36 et 65 % en poids, de préférence entre 45 et 65 % en poids et de façon encore plus préférentielle entre 48 et 60 % en poids par rapport au poids total du catalyseur.

[0034] De préférence, le catalyseur comprend de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde zinc. Le catalyseur peut également comprendre un ou plusieurs supports correspondant à des composés oxydés métalliques, notamment choisis parmi Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2 et leur mélange. De préférence, le catalyseur selon l'invention ne comprend pas de support.

[0035] Le catalyseur peut comprendre des promoteurs, tels que des oxydes métalliques, notamment choisis parmi des oxydes de chrome, des oxydes de manganèse, des oxydes de molybdène, des oxydes de cérium et leur mélange, ou des oxydes de métaux

alcalins ou alcalino-terreux, notamment choisis parmi des oxydes de sodium, des oxydes de potassium, des oxydes de césium, des oxydes de magnésium, des oxydes de calcium, des oxydes de baryum et leur mélange. De préférence, le catalyseur selon l'invention ne comprend pas de promoteur.

[0036] De préférence, le catalyseur selon l'invention ne comprend ni support, ni promoteur.

[0037] Le catalyseur peut se trouver sous la forme d'un lit fixe catalytique comprenant une ou plusieurs couches de catalyseur hétérogène à base de cuivre et de zinc, préférentiellement, le lit catalytique est constitué d'une seule couche de catalyseur.

[0038] Le catalyseur est préférentiellement utilisé sous forme de pastilles ou sous forme d'éléments extrudés pouvant contenir un ou plusieurs auxiliaires de mise en forme tel que le graphite.

[0039] Les catalyseurs hétérogènes sous forme oxydée chargés initialement dans le réacteur peuvent être activés par réduction sous flux d'hydrogène, à une température de 150 à 400 °C et préférentiellement de 200 à 350 °C.

[0040] De manière très préférée, le catalyseur, après activation, comprend plus de 90%, de préférence plus de 95% en poids de cuivre et d'oxyde zinc par rapport au poids total du catalyseur.

[0041] *Le procédé*

[0042] L'invention a également pour objet un procédé de synthèse en continu et en phase gaz de méthylisobutylcétone (MIBK) et/ou de méthylisobutylcarbinol (MIBC) à partir de l'oxyde de mésityle (OM) utilisant le catalyseur tel que défini ci-dessus.

[0043] Le procédé selon l'invention comprend les étapes successives suivantes :

a) injection en continu sous forme gazeuse au travers d'un réacteur, noté R ci-après, d'un flux d'oxyde de mésityle et d'un flux d'hydrogène puis

b) réaction d'hydrogénation au sein du réacteur R sous une pression d'hydrogène supérieure ou égale à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 120 et 250 °C en présence d'un catalyseur tel que décrit au dessus, puis

c) condensation du flux issu du réacteur et séparation du flux gazeux du flux liquide, puis

d) purification du flux liquide issu de l'étape c) pour séparer la méthylisobutylcétone et/ou le méthylisobutylcarbinol.

[0044] *a) Injection des réactifs*

[0045] La synthèse est opérée par injection en continu au travers d'un réacteur R d'un flux d'oxyde de mésityle et d'un flux d'hydrogène. De préférence, le réacteur est de forme tubulaire.

[0046] La réaction d'hydrogènation est réalisée au sein du réacteur R sous une pression d'hydrogène supérieure ou égale à la pression atmosphérique à une température comprise entre 120 et 250 °C. Or, l'oxyde de mésityle se trouve sous forme liquide à

température ambiante. Il est de ce fait nécessaire de l'amener à l'état gazeux avant son entrée dans le réacteur R.

[0047] Un évaporateur peut être utilisé à cet effet. L'alimentation du réacteur en phase gaz est assurée par passage préalable des réactifs liquides au travers d'un évaporateur chauffé à la vapeur ou par tout autre moyen connu de l'homme de l'art. Tous les réactifs sont introduits dans le réacteur sous forme gazeuse, c'est-à-dire l'oxyde de mésityle et l'hydrogène, ainsi qu'éventuellement des flux de recyclage issus d'étapes ultérieures du procédé.

[0048] La température de l'évaporateur est fixée de façon à assurer le passage des réactifs de l'état liquide à l'état gazeux dans les conditions de pression mises en œuvre ; les gaz étant simultanément entraînés vers l'entrée du réacteur avec le flux d'hydrogène gazeux.

[0049] L'évaporateur peut être constitué d'un ou de plusieurs échangeurs de chaleur montés en parallèle et/ou en série de tout type connu de l'homme de l'art. De préférence, il est constitué d'un ou plusieurs échangeurs à faisceau tubulaire vertical.

[0050] Le débit massique en réactifs liquides par volume unitaire de lit catalytique (MVH) peut être compris entre 0,15 et 1,5 kg/L.h, de préférence entre 0,3 et 1,2 kg/L.h et plus préférentiellement entre 0,5 et 1,0 kg/L.h.

[0051] *b) Réaction d'hydrogénation de l'oxyde de mésityle*

[0052] La réaction d'hydrogénation est effectuée dans le réacteur R sous une pression d'hydrogène supérieure ou égale à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 120 et 250 °C en présence d'un catalyseur tel que défini ci-dessus.

[0053] Au préalable, le catalyseur peut avoir été activé. De préférence, le catalyseur chargé initialement dans le réacteur peut être activé par réduction sous flux d'hydrogène, à une température de 150 à 400 °C, et préférentiellement de 200 à 350 °C.

[0054] Le réacteur R peut être constitué d'un ou plusieurs réacteurs tubulaires ou multitubulaires en parallèle. Préférentiellement, le réacteur est placé verticalement et l'ensemble du mélange réactionnel gazeux est alimenté en bas du réacteur et traverse donc l'ensemble du lit catalytique de bas en haut.

[0055] La réaction d'hydrogénation est opérée sous une pression absolue supérieure ou égale à la pression atmosphérique, de préférence inférieure à 10 bars. Elle est préférentiellement comprise entre 1 et 10 bars, de préférence comprise entre 1 et 5 bars.

[0056] La réaction d'hydrogénation est opérée à une température comprise entre 120 et 250 °C, de préférence entre 150 et 240 °C.

[0057] Selon un mode de réalisation de l'invention, pour une production majoritaire de MIBC, la température est préférentiellement comprise entre 150 et 175 °C. De préférence, la pression dans le réacteur R est comprise entre 2 et 10 bars, et préférentiellement comprise entre 2 et 5 bars.

[0058] Selon un mode de réalisation de l'invention, pour une production majoritaire de MIBK, la température est préférentiellement comprise entre 180 et 240 °C. De préférence, la pression dans le réacteur R est inférieure à 3 bars, et préférentiellement comprise entre 1 et 3 bars.

[0059] Lorsque la réaction d'hydrogénation est réalisée à une température supérieure à 175 et inférieure à 180°C, alors la réaction conduit à un mélange à parts égales de MIBC et de MIBK.

[0060] La réaction d'hydrogénation est réalisée sous pression d'hydrogène avec de préférence un ratio molaire hydrogène (H_2)/oxyde de mésityle (OM) supérieur à 1, de préférence compris entre 2 et 20, et plus préférentiellement compris entre 2,5 et 10.

[0061] Le procédé selon l'invention permet d'utiliser un seul et unique catalyseur présentant les caractéristiques et la composition décrites ci-dessus pour la production simultanée de MIBK et MIBC ou alors de façon alternative la production spécifique de MIBK ou la production spécifique de MIBC lesdites productions étant ajustées par différentes gammes de températures, et de préférence associées à des gammes de pression.

[0062] *c) Etape de condensation du flux issu du réacteur et séparation du flux gazeux du flux liquide*

[0063] Le mélange réactionnel issu du réacteur R sous forme de flux gazeux est condensé avant d'être purifié. Le condenseur C peut être constitué d'un ou de plusieurs échangeurs de chaleur montés en parallèle et/ou en série de tout type connu de l'homme de l'art. Préférentiellement, il est constitué d'un ou plusieurs échangeurs à faisceau tubulaire vertical. Le fluide de refroidissement peut être de l'eau et/ou de l'éthylène glycol ou tout autre fluide de réfrigération connu de l'homme de l'art.

[0064] Après avoir été condensé, le flux peut être introduit dans un séparateur afin de séparer le flux gazeux comprenant majoritairement de l'hydrogène et le flux liquide comprenant majoritairement la MIBK et/ou le MIBC.

[0065] *d) Etape de purification du flux liquide pour séparer la méthylisobutylcétone et/ou le méthylisobutylcarbinol*

[0066] Le flux liquide obtenu à l'issue de l'étape c) est ensuite purifié afin d'isoler la méthylisobutylcétone et/ou le méthylisobutylcarbinol.

[0067] De préférence, l'étape de purification d) du flux liquide est réalisée en continu au travers de plusieurs étapes successives de purification :

e) une éventuelle étape de séparation de l'eau du flux organique, puis

f) une étape de séparation de la MIBK du flux organique issu de l'étape précédente et ;

g) une étape de séparation du MIBC du flux organique issu de l'étape précédente.

[0068] Les étapes de séparation sont avantageusement réalisées par distillation. Lesdites étapes de distillation peuvent comprendre une ou plusieurs colonnes de distillation en

parallèle.

[0069] Les distillations peuvent être opérées sous pression réduite ou sous une pression absolue supérieure ou égale à la pression atmosphérique ; les colonnes pouvant être à des pressions identiques ou différentes en fonction des compositions des mélanges à séparer. De préférence, les distillations seront réalisées sous pression en tête de colonne égale à la pression atmosphérique.

[0070] Chacune des colonnes de distillation comprend au moins un bouilleur en pied et au moins un condenseur en tête. Les colonnes peuvent être soit des colonnes à plateaux, soit des colonnes à garnissage.

[0071] *e) Eventuelle étape de séparation de l'eau du flux organique*

[0072] Au cours de la réaction d'hydrogénation, de l'eau peut s'être formée par les réactions secondaires de formation des lourds et/ou par hydrogénolyse éventuelle de MIBC en méthylpentane. De ce fait, une étape d'extraction de l'eau éventuellement formée est à réaliser avant de séparer et purifier la MIBK et/ou le MIBC.

[0073] L'étape d'extraction de l'eau est de préférence réalisée à l'aide d'une colonne de distillation notée D_1permettant d'éliminer l'eau en tête de colonne sous forme d'hétéroazéotropes binaires MIBK/H_2O et MIBC/H_2O ainsi que les sous-produits légers éventuels.

[0074] *Eventuelle étape de décantation*

[0075] Avantageusement, le flux de tête récupéré en haut de la colonne de distillation D_1 est introduit dans un décanteur afin de séparer gravitairement la phase aqueuse et la phase organique. La phase organique supérieure peut être réinjectée en tête de colonne D_1. Une purge de la phase organique peut être réalisée en continu afin d'éviter l'accumulation des impuretés légères.

[0076] Le cas échéant, la purge peut faire l'objet d'un traitement spécifique afin de récupérer la MIBK et le MIBC résiduels contenus dans cette purge. De préférence, ce traitement peut être réalisé par distillation.

[0077] *Eventuelle étape de purification de l'effluent aqueux*

[0078] La phase aqueuse inférieure du décanteur peut alimenter une colonne de distillation qui permet d'éliminer en tête de colonne les produits organiques résiduels solubilisés dans la phase aqueuse. Ce flux de tête de colonne peut être recyclé à l'alimentation du décanteur.

[0079] *f) Etape de distillation de la MIBK*

[0080] Si l'étape e) est réalisée, le flux organique brut récupéré en pied de colonne D_1 et comprenant très majoritairement la MIBK et/ou le MIBC alimente une colonne de distillation notée D_2.

[0081] Si l'étape e) n'est pas réalisée, le flux organique condensé issu de l'étape c) alimente la colonne de distillation notée D_2.

[0082] L'eau résiduelle éventuelle est éliminée en tête de colonne D_2 via l'hétéroazéotrope binaire MIBK/H_2O.

[0083] Ce flux peut être renvoyé à l'alimentation de la colonne D_1, lorsque l'étape e) est réalisée.

[0084] Il est possible de récupérer de la MIBK d'une pureté supérieure à 99,7 %, extraite via un soutirage latéral en haut de colonne D_2.

[0085] Tout ou partie du flux de MIBK purifiée peut être recyclé avant le réacteur, en fonction des proportions des productions respectivement ciblées en MIBK et/ou MIBC.

[0086] *g) Etape de distillation du MIBC*

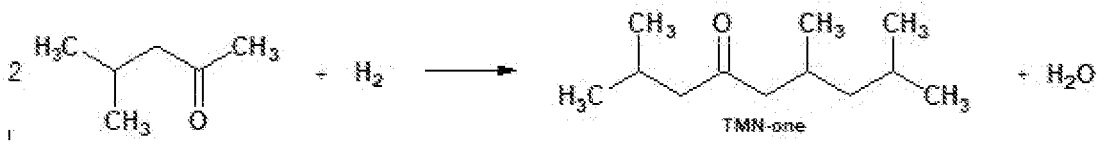
[0087] Le flux liquide récupéré en pied de la colonne D_2 et comprenant majoritairement le MIBC alimente une colonne de distillation D_3.

[0088] Le flux léger extrait en tête de colonne D_3 est constitué majoritairement par la MIBK résiduelle qui peut être recyclé avant le réacteur, en fonction des proportions des productions respectivement ciblées en MIBK et/ou MIBC.

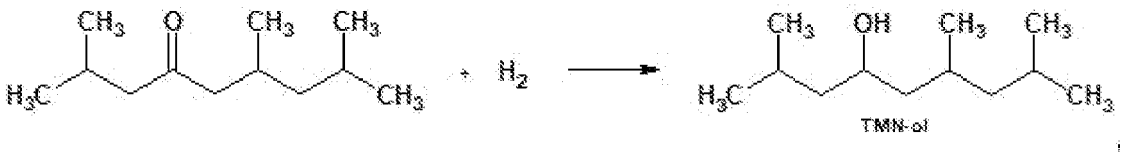
[0089] Il est possible de récupérer le MIBC d'une pureté supérieure à 98,5 % et de préférence supérieure à 99,5 %, via un soutirage latéral en bas de la colonne D_3.

[0090] Les impuretés lourdes pouvant comprendre la 2,6,8-triméthyl-4-nonanone (TMN-one) et le 2,6,8-triméthyl-4-nonanol (TMN-ol) sont éliminées en pied de la colonne D_3.

[0091] [Chem.3]



[0092] [Chem.4]



[0093] *Eventuels recyclages*

[0094] Après la réaction d'hydrogénation, il est possible de recycler les flux gazeux comportant de l'hydrogène vers la conduite d'hydrogène, qui injecte ce réactif dans l'évaporateur ou le réacteur. Ces flux gazeux comportant de l'hydrogène peuvent être récupérés au niveau du séparateur.

[0095] Il est également possible de recycler les flux organiques comportant du MIBC et/ou de la MIBK vers la conduite d'injection de l'oxyde de mésityle, qui injecte ce réactif dans l'évaporateur.

[0096] Selon un premier mode de réalisation, qui vise la synthèse sélective de MIBC, la réaction d'hydrogénation est réalisée à une température comprise entre 150 et 175 °C. Le flux de MIBK récupéré est recyclé et mélangé à l'oxyde de mésityle. De préférence, la pression dans le réacteur R est comprise entre 2 et 10 bars, et préférentiellement comprise entre 2 et 5 bars.

[0097] Selon un second mode de réalisation, qui vise la synthèse sélective de MIBK, la réaction d'hydrogénation est réalisée à une température comprise entre 180 °C et 240 °C, le flux de MIBC récupéré est recyclé et mélangé à l'oxyde de mésityle. De préférence, la pression dans le réacteur R est inférieure à 3 bars, et préférentiellement comprise entre 1 et 3 bars.

Description de la figure 1

[0098] [Fig.1] est un schéma du dispositif mettant en œuvre le procédé revendiqué.

[0099] L'oxyde de mésityle est introduit via la conduite 1 dans l'évaporateur E_v. L'hydrogène est introduit via la conduite 2 dans l'évaporateur E_v. L'ensemble du flux gazeux sortant de l'évaporateur est introduit dans le réacteur multitubulaire Rvia la conduite 3.

[0100] Le mélange réactionnel gazeux issu du réacteur R, comprenant de l'hydrogène n'ayant pas réagi, de la MIBK, du MIBC et de l'eau est introduit dans le condenseur C via la conduite 4.

[0101] Le flux liquide et gazeux sortant du condenseur C est introduit dans un séparateur S via la conduite 5. Le flux gazeux sort en tête du séparateur S via la conduite 6.

[0102] Le flux liquide sortant du séparateur S via la conduite 7 alimente un dispositif de purification D, dans lequel est réalisée l'étape d). Le dispositif de purification D sépare la MIBC via la conduite 8 et la MIBK via la conduite 9.

Description de la figure 2

[0103] [Fig.2] est un schéma du dispositif mettant en œuvre un mode de réalisation du procédé revendiqué pour la synthèse sélective de MIBC.

[0104] L'oxyde de mésityle est introduit via la conduite 10 dans l'évaporateur E_v. Un appoint d'eau est injecté via la conduite 11 dans l'évaporateur E_v et l'hydrogène est introduit via la conduite 12 dans l'évaporateur E_v. L'ensemble du flux gazeux sortant de l'évaporateur est introduit dans le réacteur multitubulaire Rvia la conduite 13.

[0105] Le mélange réactionnel gazeux issu du réacteur R, comprenant de l'hydrogène n'ayant pas réagi, de la MIBK et du MIBC et de l'eau est introduit dans le condenseur C via la conduite 14.

[0106] Le flux liquide et gazeux sortant du condenseur C est introduit dans un séparateur S via la conduite 15. Le flux gazeux sortant en tête du séparateur S est recyclé via la conduite 16 vers la conduite 12. Une purge P_1 est prévue au niveau de la conduite 16.

[0107] Le flux gazeux peut être renvoyé à l'alimentation de la section réactionnelle au moyen d'un surpresseur (non représenté sur le schéma).

[0108] Une purge P_1 de ce flux gazeux est avantageusement réalisée en continu afin d'éviter l'accumulation des impuretés incondensables tels que des hydrocarbures.

[0109] Le flux liquide sortant en pied du séparateur S alimente la colonne de distillation D_1 via la conduite 17.

[0110] La fraction légère contenant la phase aqueuse est récupérée en tête de la colonne D_1 et est introduite dans le décanteur d_1 via la conduite 18.

[0111] Après séparation au sein du décanteur d_1, la phase organique supérieure est réinjectée en tête de colonne D_1 via la conduite 19. La phase aqueuse inférieure est extraite via la conduite 20.

[0112] Le flux organique récupéré en pied de colonne D_1 et comprenant très majoritairement le MIBC et la MIBK minoritaire alimente la colonne de distillation D_2 via la conduite 21.

[0113] Les impuretés légères résiduelles contenues dans ce flux organique sont extraites en tête de colonne D_2 et recyclées vers la conduite 17 via la conduite 22. La MIBK minoritaire récupérée au moyen d'un soutirage latéral en partie haute de la colonne D_2via la conduite 23 est recyclée pour tout ou partie vers la conduite 10 d'alimentation via la conduite 25.

[0114] Le flux organique soutiré en pied de colonne D_2 et comprenant majoritairement le MIBC alimente la colonne de distillation D_3via la conduite 24. La fraction légère extraite en tête de colonne D_3 et comprenant majoritairement la MIBK résiduelle est recyclée vers la conduite 10 via la conduite 25.

[0115] Le MIBC pur est récupéré au moyen d'un soutirage en partie basse de la colonne D_3 via la conduite 26.

[0116] Les résidus lourds en pied de colonne D_3 sont éliminés via la conduite S_L.

[0117] Selon le mode de réalisation présenté dans la [Fig.2], la réaction d'hydrogénation est réalisée à une température comprise entre 150 et 175 °C. De préférence, la pression dans le réacteur R est comprise entre 2 et 10 bars, et préférentiellement comprise entre 2 et 5 bars.

Description de la figure 3

[0118] [Fig.3] est un schéma du dispositif mettant en œuvre un mode de réalisation du procédé revendiqué pour la synthèse simultanée de MIBK et de MIBC.

[0119] L'oxyde de mésityle est introduit via la conduite 30 dans l'évaporateur E_v. Un appoint d'eau est injecté via la conduite 31 dans l'évaporateur E_v et l'hydrogène est introduit via la conduite 32 dans l'évaporateur E_v. L'ensemble du flux gazeux sortant de l'évaporateur est introduit dans le réacteur multitubulaire Rvia la conduite 33.

[0120] Le mélange réactionnel gazeux issu du réacteur R , comprenant de l'hydrogène

n'ayant pas réagi, de la MIBK et du MIBC et de l'eau est introduit dans le condenseur C via la conduite 34.

[0121] Le flux liquide et gazeux sortant du condenseur C est introduit dans un séparateur S via la conduite 35. Le flux gazeux sortant en tête du séparateur S est recyclé via la conduite 36 vers la conduite 32. Une purge P_1 est prévue au niveau de la conduite 36.

[0122] Le flux gazeux peut être renvoyé à l'alimentation de la section réactionnelle au moyen d'un surpresseur (non représenté sur le schéma).

[0123] Une purge P_1 de ce flux gazeux est avantageusement réalisée en continu afin d'éviter l'accumulation des impuretés incondensables tels que des hydrocarbures.

[0124] Le flux liquide sortant en pied du séparateur S alimente la colonne de distillation D_1 via la conduite 37.

[0125] La fraction légère contenant la phase aqueuse est récupérée en tête de la colonne D_1 et est introduite dans le décanteur d_1 via la conduite 38.

[0126] Après séparation au sein du décanteur d_1, la phase organique supérieure est réinjectée en tête de colonne D_1 via la conduite 39. La phase aqueuse inférieure est extraite via la conduite 40.

[0127] Le flux organique récupéré en pied de colonne D_1 et comprenant un mélange de MIBC et de MIBK alimente la colonne de distillation D_2 via la conduite 41.

[0128] Les impuretés légères résiduelles contenues dans ce flux organique sont extraites en tête de colonne D_2 et recyclées vers la conduite 37 via la conduite 42.

[0129] La MIBK pure est récupérée au moyen d'un soutirage latéral en partie haute de la colonne D_2via la conduite 43. La MIBK peut être recyclée en tout ou partie vers la conduite 30 d'alimentation via les conduites 44 puis 47.

[0130] Le flux organique soutiré en pied de colonne D_2 et comprenant majoritairement le MIBC alimente la colonne de distillation D_3via la conduite 45. La fraction légère extraite en tête de colonne D_3 et comprenant majoritairement la MIBK résiduelle est recyclée vers la conduite 30 via les conduites 46 puis 47.

[0131] Le MIBC pur est récupéré au moyen d'un soutirage en partie basse de la colonne D_3 via la conduite 48. Le MIBC peut être recyclé en tout ou partie vers la conduite 30 via la conduite 47.

[0132] Les résidus lourds en pied de colonne D_3 sont éliminés via la conduite S_L.

[0133] Selon le mode de réalisation présenté dans la [Fig.3], la réaction d'hydrogénation est réalisée à une température comprise entre 120 et 250 °C. De préférence, la pression dans le réacteur R est inférieure à 10 bars.

Description de la figure 4

[0134] [Fig.4] est un schéma du dispositif mettant en œuvre un mode de réalisation du procédé revendiqué pour la synthèse sélective de MIBK.

[0135] L'oxyde de mésityle est introduit via la conduite 50 dans l'évaporateur E_v. Un

appoint d'eau est injecté via la conduite 51 dans l'évaporateur E_v et l'hydrogène est introduit via la conduite 52 dans l'évaporateur E_v. L'ensemble du flux gazeux sortant de l'évaporateur est introduit dans le réacteur multitubulaire Rvia la conduite 53.

[0136] Le mélange réactionnel gazeux issu du réacteur R, comprenant de l'hydrogène n'ayant pas réagi, de la MIBK et du MIBC et de l'eau est introduit dans le condenseur C via la conduite 54.

[0137] Le flux liquide et gazeux sortant du condenseur C est introduit dans un séparateur S via la conduite 55. Le flux gazeux sortant en tête du séparateur S est recyclé via la conduite 56 vers la conduite 52. Une purge P_1 est prévue au niveau de la conduite 56.

[0138] Le flux gazeux peut être renvoyé à l'alimentation de la section réactionnelle au moyen d'un surpresseur (non représenté sur le schéma).

[0139] Une purge P_1 de ce flux gazeux est avantageusement réalisée en continu afin d'éviter l'accumulation des impuretés incondensables tels que des hydrocarbures.

[0140] Le flux liquide sortant en pied du séparateur S alimente la colonne de distillation D_1 via la conduite 57.

[0141] La fraction légère contenant la phase aqueuse est récupérée en tête de la colonne D_1 et est introduite dans le décanteur d_1 via la conduite 58.

[0142] Après séparation au sein du décanteur, la phase organique supérieure est réinjectée en tête de colonne D_1 via la conduite 59. La phase aqueuse inférieure est extraite via la conduite 60.

[0143] Le flux organique récupéré en pied de colonne D_1 et comprenant très majoritairement la MIBK et le MIBC minoritaire alimente la colonne de distillation D_2 via la conduite 61.

[0144] Les impuretés légères résiduelles contenues dans ce flux organique sont extraites en tête de colonne D_2 et recyclées vers la conduite 57 via la conduite 62. La MIBK pure est récupérée au moyen d'un soutirage latéral en partie haute de la colonne D_3via la conduite 63.

[0145] Le flux organique soutirée en pied de colonne D_2 et comprenant majoritairement le MIBC alimente la colonne de distillation D_3via la conduite 64. La fraction légère extraite en tête de colonne D_3 et comprenant majoritairement la MIBK résiduelle est recyclée vers la conduite 50 via les conduites 65 puis 66.

[0146] Le MIBC minoritaire récupéré au moyen d'un soutirage en partie basse de la colonne D_3 est recyclé en tout ou partie vers la conduite 50 d'alimentation via la conduite 66.

[0147] Les résidus lourds en pied de colonne D_3 sont éliminés via la conduite S_L.

[0148] Selon le mode de réalisation présenté dans la [Fig.4], la réaction d'hydrogénation est réalisée à une température comprise entre 180 et 240 °C. De préférence, la pression dans le réacteur R est inférieur à 3 bars, et préférentiellement comprise entre 1 et 3 bars.

Exemples

[0149] Trois exemples ont été réalisés en vue de démontrer l'efficacité et la sélectivité du procédé de l'invention.

[0150] Abréviations et définitions :

ACE : acétone

ISO : isopropanol

MIBK : méthyl isobutyl cétone

MIBC : méthyl isobutyl carbinol

OM : oxyde de mésityle

MVH : débit massique horaire de l'alimentation par volume unitaire du réacteur (unité : kg/L.h)

NL : NormoLitre correspond à un volume de 1L dans les conditions normales de pression (1,013 bar) et de température (273 K).

[0151] Conversion : TT_{OM} = taux de transformation de l'OM mis en œuvre = conversion de l'OM

TTOM = 100 x (nombre de moles d'OM converties) / nombre de moles d'OM mises en œuvre

avec : nombre de moles d'OM converties = (nombre de moles d'OM mises en œuvre - nombre de moles d'OM en sortie réacteur)

Sélectivité : S_P = sélectivité en produit P par rapport l'OM converti

SMIBK = 100 x (nombre de moles de MIBK formées) / nombre de moles d'OM converties

SMIBC = 100 x (nombre de moles de MIBC formées) / nombre de moles d'OM converties

avec : nombre de moles de P formées = (nombre de moles de P en sortie réacteur - nombre de moles de P recyclées à l'alimentation réacteur)

[0152] Les conversions et sélectivités sont calculées sur la base des compositions massiques des mélanges bruts en sortie du réacteur ; compositions déterminées par analyses chromatographiques en phase gazeuse.

Exemple n°1 : Synthèse du MIBC

[0153] La synthèse est réalisée au moyen d'un réacteur tubulaire vertical thermorégulé contenant un lit catalytique d'un volume de 1 L et d'une longueur de 80 cm.

[0154] Le lit catalytique est constitué de pastilles cylindriques (5 x 4 mm) d'une composition pondérale avant activation de 35 % CuO et 65 % ZnO. Le ratio pondéral Cu/Zn du catalyseur est égal à 0,54. La dénomination commerciale du catalyseur est PRICAT™ CZ 29/2 T fourni par la société Johnson Matthey.

[0155] Le réacteur est alimenté du bas vers le haut par le mélange de réactifs préalablement

évaporé et/ou préchauffé au travers d'un échangeur chauffé électriquement à 150 °C.

[0156] - Etape d'activation préliminaire du catalyseur :

[0157] Dans l'évaporateur chauffé à 150 °C, on introduit de l'hydrogène et de l'eau avec des débits respectifs de 40 NL/h et de 0,6 L/h. Le flux d'hydrogène et de vapeur en sortie de l'évaporateur alimente le réacteur tubulaire préalablement chauffé à 250 °C et à pression atmosphérique. Dès que la zone de plus forte exothermie, a traversé l'ensemble du lit catalytique, le débit d'H_2 est progressivement augmenté à 80 NL/h puis l'injection d'eau est arrêtée. L'introduction d'hydrogène est poursuivie pendant 10 h en maintenant la température du réacteur à 250 °C sous une pression de 2,5 bars.

[0158] - Etape de synthèse :

Le réacteur est ensuite alimenté via l'évaporateur par un mélange comprenant l'oxyde de mésityle, l'hydrogène, un appoint d'eau et le cas échéant de la MIBK recyclée.

La pureté de l'oxyde de mésityle mis en œuvre est de 99,64 %.

Le débit massique de l'appoint d'eau correspond à 2,5 % du débit massique d'OM.

Le tableau 1 ci-dessous indique les résultats obtenus pour des essais de synthèse opérés après une durée d'utilisation cumulée préalable du lit catalytique de 2700 h sous diverses conditions.

[0159] Conditions opératoires :

- température du réacteur : 160 °C
- pression absolue : 3,1 bars
- débit molaire d'OM : 6 mol/h
- ratio molaire H_2/OM = 5

[0160] Résultats :

Dans tous les cas, la conversion de l'OM est totale.

[0161] [Tab 1]

Durée de marche (h)	MVH [OM] ($kg/L_{cata}.h$)	MVH [MIBK recyclée] ($kg/L_{cata}.h$)	Sélectivités$_{/OM}$ (%)	
			MIBK	MIBC
2724	0,591	-	13,51	85,63
2754	0,591	-	13,96	85,40
2854	0,591	0,098	3,40	96,02
2906	0,591	0,122	0,62	98,80

[0162] Tableau 1

[0163] Dans les conditions opératoires mises en œuvre, il est ainsi possible de produire très majoritairement le MIBC avec un rendement supérieur à 85 % par rapport à l'OM sans recyclage de MIBK. Avec un recyclage de MIBK, on peut obtenir une production quasi exclusive de MIBC avec un rendement proche de 99 %.

Exemple n°2 : Synthèse de la MIBK et du MIBC

[0164] Les essais sont réalisés en réacteur tubulaire vertical contenant un lit catalytique d'un volume de 7 L et d'une longueur de 2,8 m.

[0165] Le catalyseur mis en œuvre est identique à celui de l'exemple n°1. Il est préalablement activé selon une méthode similaire à celle décrite dans l'exemple n°1.

[0166] Lors des essais de synthèse, un mélange d'OM, d'eau et d'H_2 préalablement évaporé et/ou préchauffé au travers d'un échangeur à vapeur dont la température est comprise entre 170 et 180 °C est alimenté du bas vers le haut au travers du lit catalytique.

[0167] Le débit massique de l'appoint d'eau correspond à 2,5 % du débit massique d'OM.

[0168] Le tableau 2 ci-dessous indique les résultats obtenus en fonction du débit d'OM, de la pression, de la température et de la durée d'utilisation cumulée du catalyseur pour des essais de synthèse opérés avec un ratio molaire H_2/OM de 5.

[0169] Résultats :

Dans tous les cas, la conversion de l'OM est totale.

[0170] [Tab 2]

Durée de marche (h)	MVH [OM] ($kg/L_{cata}.h$)	Pression (bar)	Température du bain Tc (°C)	Sélectivités$_{/OM}$ (%)	
				MIBK	MIBC
733	0,631	1,7	195	61,04	36,73
785	0,631	1,7	185	54,00	44,51
857	0,631	1,7	175	48,16	50,81
1007	0,631	3,2	170	28,08	70,81
1476	0,631	2,2	170	37,17	61,53
1642	0,771	2,8	170	31,32	67,23

[0171] Tableau 2

[0172] Ces résultats démontrent que les performances de ce catalyseur sont facilement modulables en fonction de la température réactionnelle et éventuellement de la pression et permettent ainsi de faire varier les sélectivités en MIBK (entre 28 et 61 %) et MIBC (entre 37 et 71 %) et donc d'adapter les productivités respectives en MIBK et MIBC dans une large gamme. Pour un même débit d'alimentation en OM, la productivité en MIBK est d'autant plus grande que la température réactionnelle est élevée alors que la productivité en MIBC est d'autant plus grande que la température réactionnelle est basse.

Exemple n°3 : Synthèse de la MIBK

[0173] Les essais sont réalisés avec un montage expérimental analogue à celui de l'exemple n°2 mais avec un lit catalytique d'un volume de 3,5 L et d'une longueur de 1,3 m.

[0174] Le lit catalytique est constitué de pastilles cylindriques (6 x 3 mm) d'une composition pondérale avant activation de 31,3 % CuO et 66,6 % ZnO. Le ratio pondéral Cu/Zn du catalyseur est égal à 0,47. La dénomination commerciale du catalyseur est

HySat™ 350 fourni par la société Clariant.

[0175] Le catalyseur est préalablement activé selon une méthode similaire à celle décrite dans l'exemple n°1.

[0176] Lors des essais de synthèse, le réacteur est ensuite alimenté via l'évaporateur maintenu à 180 °C par un mélange comprenant l'OM, l'hydrogène, un appoint d'eau et un flux de MIBC recyclé.

[0177] Le débit massique de l'appoint d'eau correspond à 2,5 % du débit massique d'OM.

[0178] Le tableau 3 ci-dessous indique les résultats obtenus en fonction du débit de recyclage du MIBC pour des essais de synthèse opérés après une durée d'utilisation cumulée préalable du lit catalytique de 800 h sous diverses conditions.

[0179] Conditions opératoires :

- température du réacteur : 220 °C
- pression absolue : 2,5 bars
- débit molaire d'OM : 24,5 mol/h
- ratio molaire H_2/OM = 5

[0180] Résultats :

Dans tous les cas, la conversion de l'OM est totale.

[0181] [Tab 3]

Durée de marche (h)	MVH [OM] ($kg/L_{cata}.h$)	MVH [MIBC recyclé] ($kg/L_{cata}.h$)	Sélectivités$_{/OM}$ (%)	
			MIBK	MIBC
833	0,687	0,117	**88,53**	10,02
852	0,687	0,171	**97,58**	1,48
877	0,687	0,231	**103,6**	- 4,8

[0182] Tableau 3

[0183] Ces résultats démontrent qu'il est possible d'obtenir une production très sélective en MIBK avec un rendement compris entre 97,5 et 99 % par rapport à l'OM mis en œuvre.

[0184] Pour l'essai à 877 h de marche, la valeur de sélectivité négative en MIBC et la valeur de sélectivité en MIBK supérieure à 100 % signifie qu'avec un tel taux de recyclage de MIBC une partie du flux de MIBC recyclé a été transformée également en MIBK.

Revendications

[Revendication 1] Utilisation d'un catalyseur pour la synthèse en continu et en phase gaz de la méthylisobutylcétone (MIBK) et/ou du méthylisobutylcarbinol (MIBC) à partir d'oxyde de mésityle, caractérisée en ce que le catalyseur comprend un mélange de cuivre et de zinc, le rapport pondéral Cu/Zn étant compris entre 0,23 et 1,25, de préférence entre 0,30 et 0,88, et plus particulièrement entre 0,33 et 0,63.

[Revendication 2] Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le catalyseur comprend le cuivre en une teneur comprise entre 15 et 45 % en poids, de préférence comprise entre 20 et 40 % en poids et de préférence encore entre 20 et 30 % en poids, et le zinc en une teneur comprise entre 36 et 65 % en poids, de préférence entre 45 et 65 % en poids et de préférence encore entre 48 et 60 % en poids par rapport au poids total du catalyseur.

[Revendication 3] Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le catalyseur ne comprend ni support, ni promoteur.

[Revendication 4] Procédé de synthèse en continu et en phase gaz de méthylisobutylcétone et/ou de méthylisobutylcarbinol à partir de l'oxyde de mésityle comprenant les étapes successives suivantes :

a) injection en continu sous forme gazeuse au travers d'un réacteur (R) d'un flux d'oxyde de mésityle et d'un flux d'hydrogène puis

b) réaction d'hydrogénation au sein du réacteur (R) sous une pression d'hydrogène supérieure ou égale à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 120 et 250 °C en présence d'un catalyseur tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 3 puis

c) condensation du flux issu du réacteur et séparation du flux gazeux du flux liquide puis

d) purification du flux liquide issu de l'étape c) pour séparer la méthylisobutylcétone et/ou le méthylisobutylcarbinol.

[Revendication 5] Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la pression dans le réacteur (R) est inférieure à 10 bars, et préférentiellement comprise entre 1 et 5 bars.

[Revendication 6] Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que la température dans le réacteur (R) est comprise entre 150 et 175 °C pour synthétiser majoritairement le méthylisobutylcarbinol (MIBC).

[Revendication 7] Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la pression dans le réacteur (R) est comprise entre 2 et 10 bars, et préférentiellement

comprise entre 2 et 5 bars.

[Revendication 8] Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de recyclage du flux de la méthylisobutylcétone issue de l'étape de purification d) vers l'étape a).

[Revendication 9] Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que la température dans le réacteur (R) est comprise entre 180 et 240 °C pour synthétiser majoritairement la méthylisobutylcétone (MIBK).

[Revendication 10] Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la pression dans le réacteur (R) est inférieure à 3 bars, et préférentiellement comprise entre 1 et 3 bars.

[Revendication 11] Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de recyclage du flux de méthylisobutylcarbinol issu de l'étape de purification d) vers l'étape a).

[Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 11, caractérisé en ce que le ratio molaire hydrogène/oxyde de mésityle est strictement supérieur à 1, de préférence est compris entre 2 et 20, et encore plus préférentiellement entre 2,5 et 10.

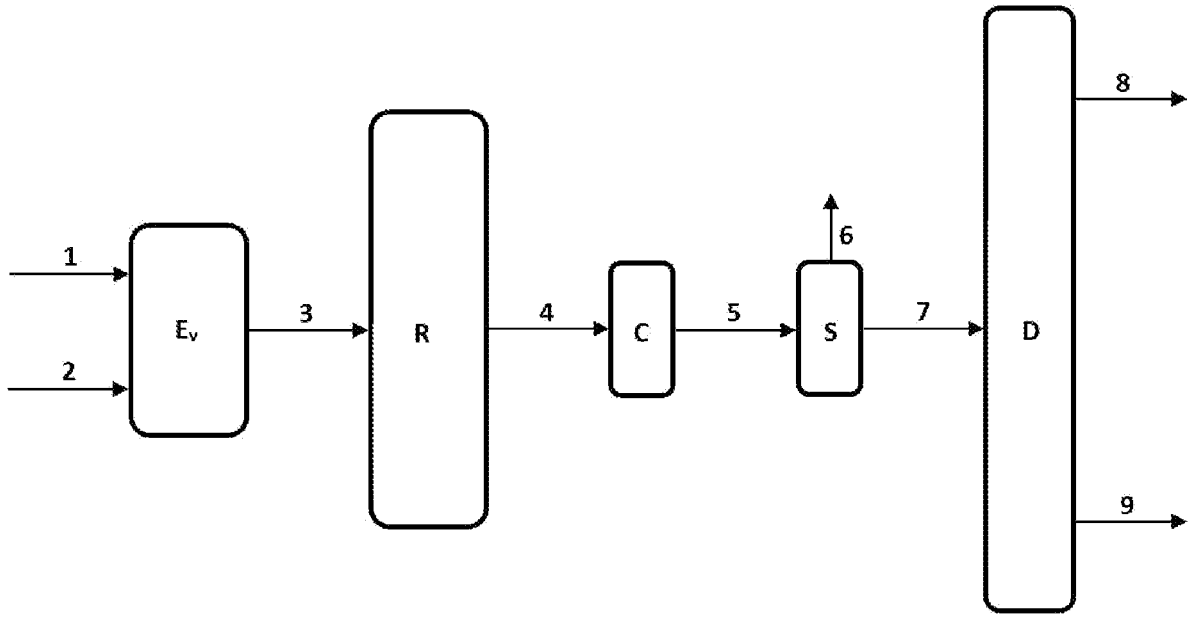
[Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 12, caractérisé en ce que l'étape de de purification d) comprend plusieurs étapes de purifications successives :

f)une étape de distillation (D_2) du flux organique récupéré à l'étape précédente, la MIBK étant récupérée en haut de la colonne de distillation (D_2) puis

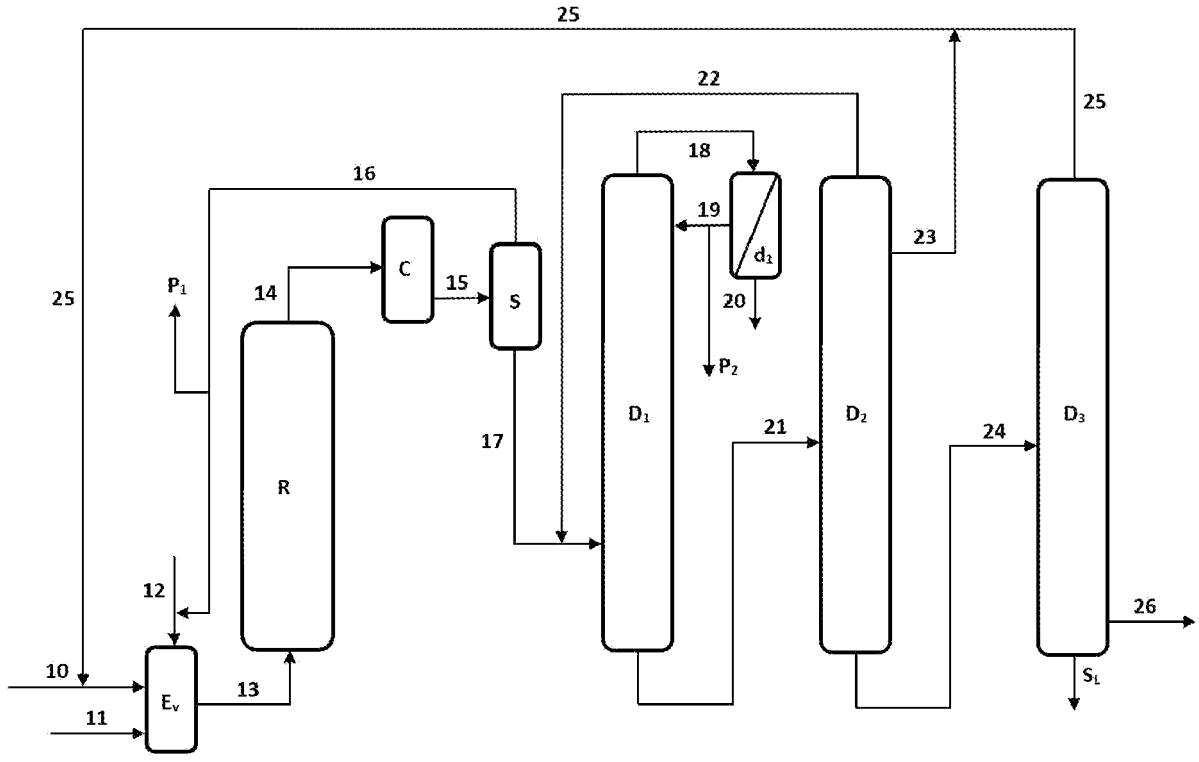
g) une étape de distillation (D_3) du flux organique récupéré en pied de la colonne de distillation (D_2) de l'étape précédente f), le MIBC étant récupéré en bas de la colonne de distillation (D_3).

[Revendication 14] Procédé selon la revendication 13, caractérisé en qu'il comprend e) une étape d'extraction de l'eau, avant l'étape f).

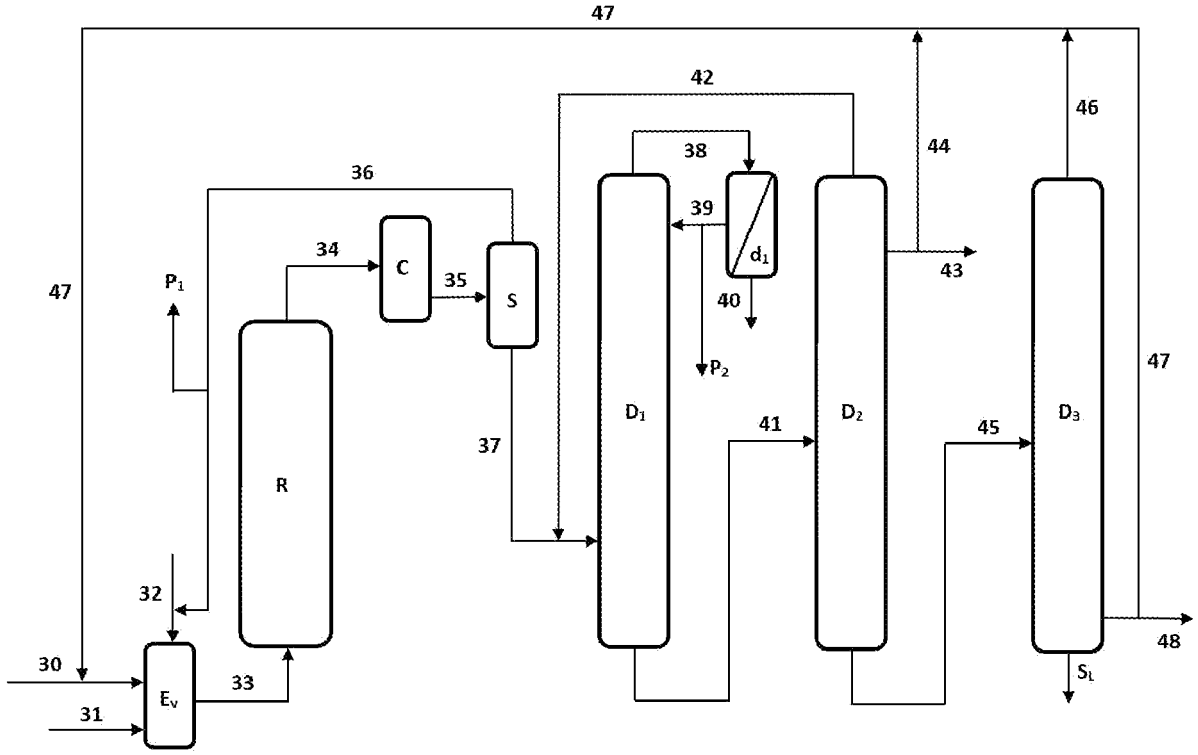
[Fig. 1]


1
2
Ev
3
R
4
C
5
S
6
7
D
8
9

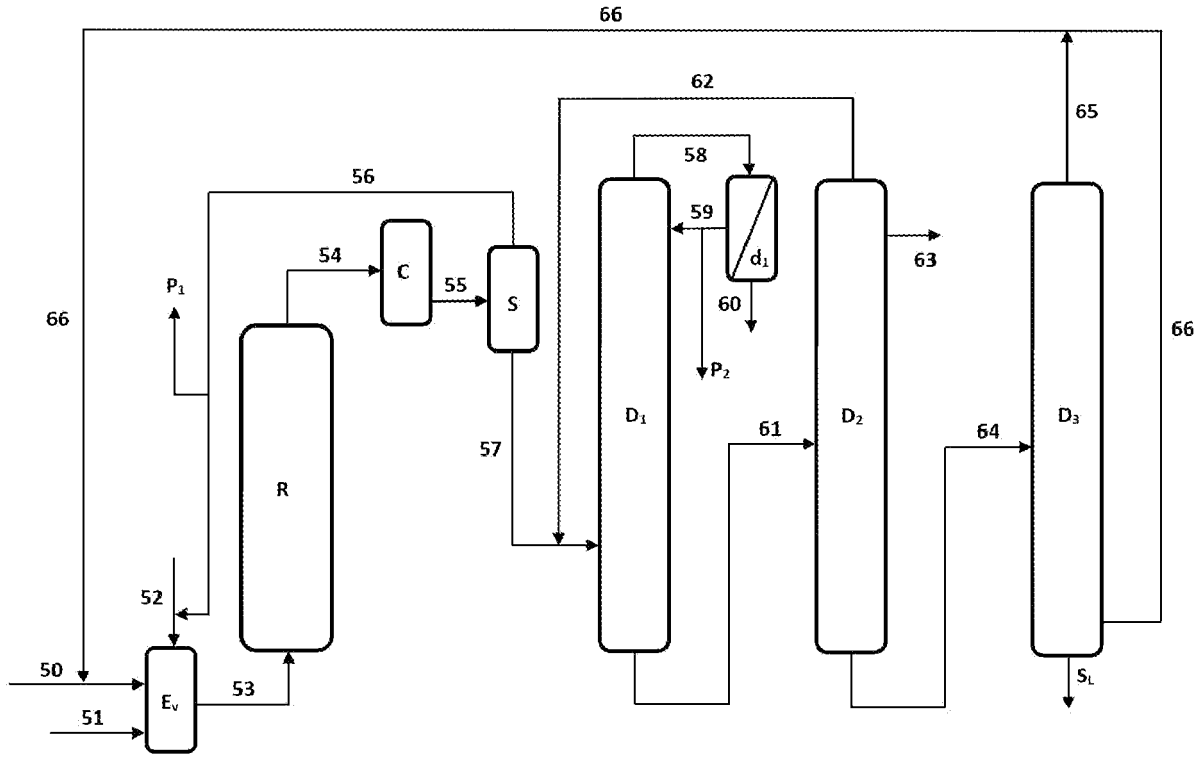
[Fig. 2]


25
22
25
18
16
19
d1
23
C
15
S
P1
14
20
25
P2
D1
D2
D3
17
21
24
R
12
26
10
Ev
13
SL
11

[Fig. 3]


47
42
46
38
44
36
39
34
C
35
S
d1
47
P1
43
40
P2
47
D1
D2
D3
37
41
45
R
32
48
30
Ev
33
SL
31

[Fig. 4]


66
62
65
58
56
59
54
C
55
S
d1
63
P1
66
60
P2
66
D1
D2
D3
57
61
64
R
52
50
Ev
53
SL
51

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 927012
FR 2312441

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X Y	CN 109 718 786 B (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP ET AL.) 1 mars 2022 (2022-03-01) * alinéas [0006], [0007], [0008], [0020], [0036] * -----	1,2 3-14	B01J 23/70 B01J 23/80 C07C 29/17 C07C 45/62
Y	KR 2022 0026295 A (LG CHEMICAL LTD [KR]) 4 mars 2022 (2022-03-04) * alinéas [0032], [0035] * -----	3	
Y	FR 1 328 143 A (DISTILLERS CO YEAST LTD) 24 mai 1963 (1963-05-24) * page 2, colonne 1, lignes 9-12 * * page 1, colonne 2, lignes 18-22 * * page 1; figure 1 * -----	4-14	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

B01J
C07C

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
30 mai 2024	Campbell, Paul

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2312441 FA 927012

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 30-05-2024
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 109718786 B	01-03-2022	AUCUN	
KR 20220026295 A	04-03-2022	AUCUN	
FR 1328143 A	24-05-1963	AUCUN	

EPO FORM P0465